植物研究雑誌
J. Jpn. Bot.
66: 70–75 (1991)

正倉院薬物調査研究補遺　II

大黄について

柴田承二[1)]

明治薬科大学　154 東京都世田谷区野沢1－35－23

Supplement to the Scientific Investigation of the Crude Drugs Stored in Shosoin. II. "Rhubarb"

Shoji SHIBATA[1)]

Meiji College of Pharmacy, Nozawa 1-35-23,
Setagaya-ku, Tokyo, 154 JAPAN

(Received on December 1, 1990

The rhubarb stored in "Shosoin" since 8th century was first (1948-49) investigated morphologically and chemically to be identified as a high-grade Chinese rhubarb, the rhizome of *Rheum palmatum* or *Rh. palmatum* var. *tanguticum*. Since the purgative principles of rhubarb have been identified later as sennosides and the chromatographical methods for determination of the principles have remarkably been advanced recently, a renewed investigation on the Shosoin rhubarb has been performed. By the HPLC analysis the presence of sennoside A and B along with other anthraquinones has been proved and their content determined. It is noted that the unstable bianthronyl glucosides, sennosides A and B, have been retained in the drug specimens during the period of more than 1200 years.

(Continued from J. Jpn. Bot. **66:** 1–6, 1991)

奈良正倉院に収蔵されている薬物中「大黄」は北第95号の題箋がつけられて居り，種々薬帳には991斤８両を収めたことが記されている．昭和２年３月の秤量記録によれば，完全な形態の物２包14.625kg，薬塵（３包）16.687kgと報告されているので，今日に於ても相当多量の物が存在している．昭和23－24年の正倉院薬物調査（朝比奈泰彦主班）に於て大黄（北95号）については木村康一調査員が主として形態学的に調査研究を行ない，長年月のため色は濃褐色に変じているが，現代の錦紋大黄（タデ科（Polygonaceae）*Rheum palmatum* L. または*Rh. palmatum* var *tanguticum* Maxim. の根茎）に一致するものと鑑定した．当時著者は同調査団に属して主に薬物の化学的分析を担当していたが，この大黄（北95号）については当時その一部試料の分与を受け抽出し，その頃漸く使用可能となっていた濾紙クロマトグラフ法により遊離並びに配糖体状オキシアントラキノン類 chrysophanol, emodin, physcion, rhein, aloe-emodin 等の存在を確認した（柴田 1955）．

但し，当時に於ては未だ大黄の瀉下成分 sennoside 類の存在は知られて居らず，又分離，分析

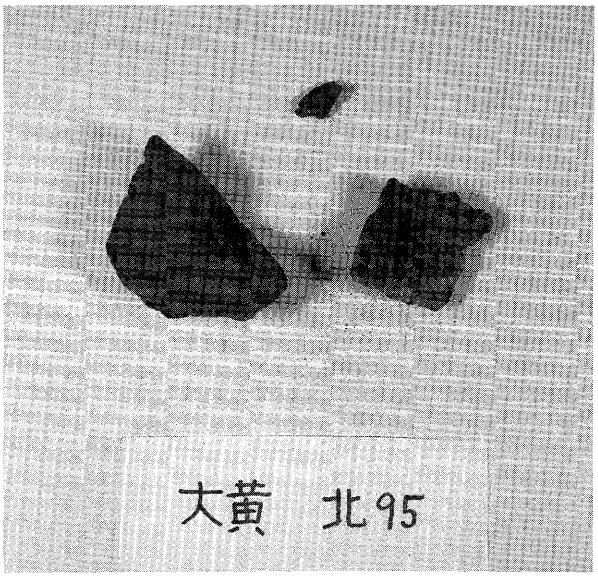


Fig. 1. A specimen of rhubarb stored in Shosoin which was used for the present experiment.

法も今日の様な進展を見て居なかったので，1976年再度正倉院事務所より前回の調査に用いた大黄（北95号）試料の一部の再下付を願い，新しい方法によってその成分の再検討を試みたのでここに報告する.

実験の部

1. **実験材料** 本調査研究に用いられた試料は正倉院収蔵薬物中薬帳42（北第95号）$^{2)}$であって，昭和23－24年の調査に際し木村康一調査員によって錦紋大黄と同定されたものである．成分比較同定用の標準品 sennoside A および B は武田薬品工業（株）中央研究所より分与を受け，emodin その他のアントラキノン類は東大薬学部生薬学・植物化学教室で調製した物を使用した.

2. **実験器具ならびに装置** 薄層クロマトグラフ－薄層板：HPTLC Alfolien Kieselgel 60 F_{254}（Merck 社），高速液体クロマトグラフ（HPLC）：SP－800－150SD（センシュー科学），UV 検出器：UVILOG－5 Ⅲ（Oyobunko）；Rheodyne model 7125, 注入バルブ；記録装置：Seonic SS－250f.

3. **実験方法** 1)抽出. 試料を粉砕し粉末となし，その0.5gに対してクロロホルム各10mlで40℃に於て3回温浸しクロロホルムエキスを作製する（試料Ⅰ）.

クロロホルム抽出残渣を70%メタノール各100mlで40℃に於て3回抽出する（試料Ⅱ）.

試料Ⅱに70%メタノール10mlを加えその500μlをSep-Pak S1に保持させ風乾する. Sep-Pak S1を $CHCl_3$：MeOH：H_2O（90：16：1）30mlで抽出し試料Ⅲとし HPLC に付す. Sep-Pak S1をはじめメタノール，次いで80%アセトンで抽出し試料Ⅳとする。

2)HPTLC. 薄層板：前述.

試料Ⅰ展開溶媒：

Hexane：AcOEt(4:1)——emodin chrysophanol, aloe-emodin, physcion 同定用；$CHCl_3$：MeOH：H_2O(90：16：1)——rhein 及び他のアントラキノン配糖体同定用.

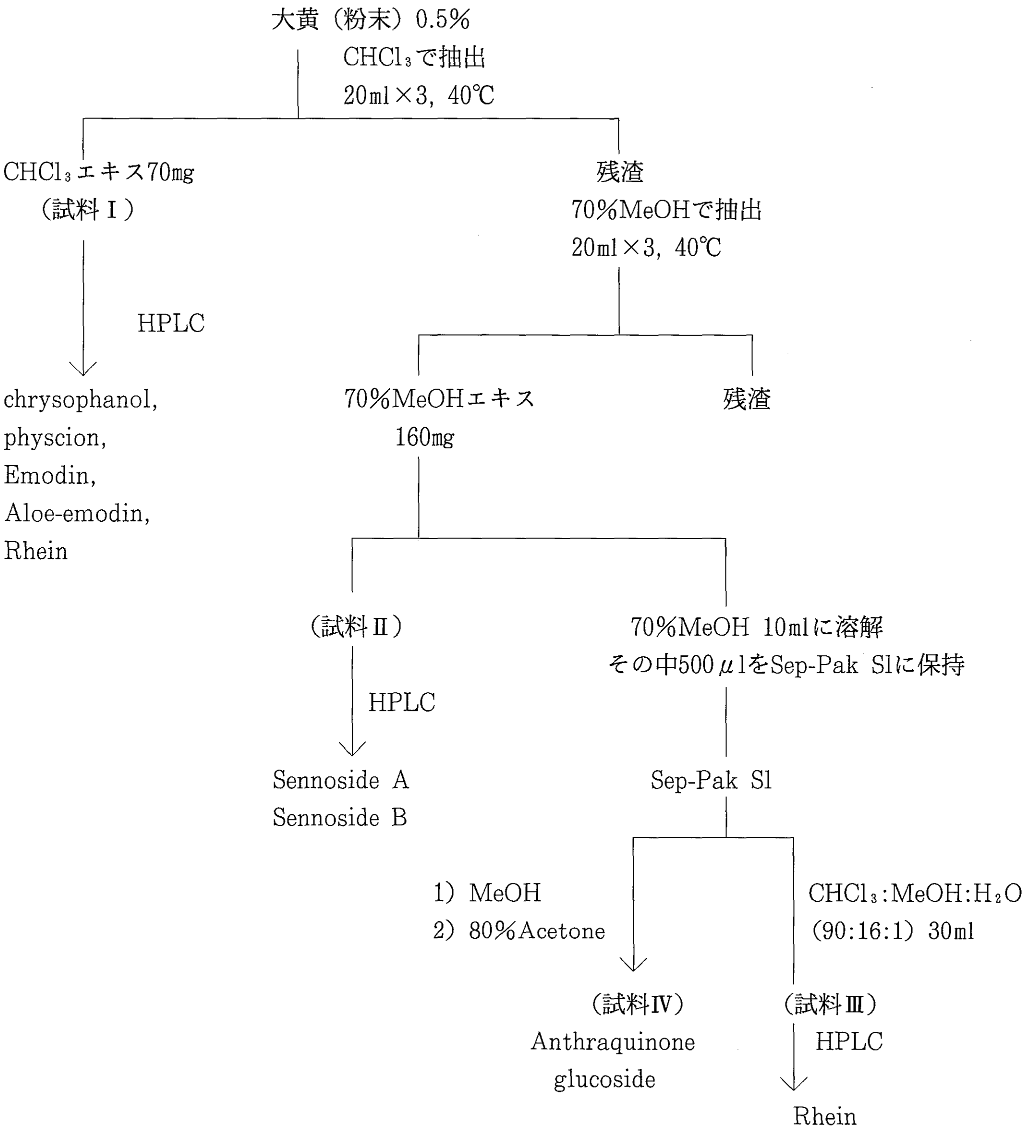
試料Ⅱ展開溶媒：

$CHCl_3$：MeOH：H_2O(90：16：1)——rhein 及びその他の配糖体, rhaponticin 同定用；n-PrOH：AcOEt：H_2O(4：4：3)——Sennoside 類同定用.

3)HPLC.（Table Ⅰ）

実験結果

HPTLC：前記展開条件によって $CHCl_3$ エキス



（試料Ⅰ）中にchrysophanol, physcion, emodin, aloe-emodin, rheinの存在を認め，70％MeOHエキス（試料Ⅱ）中にsennoside Aの存在を確認した．

HPLC：$CHCl_3$エキス（試料Ⅰ）70％MeOHエキス（試料Ⅱ）そのSep－Pak S1処理後試料Ⅲ，について各展開条件Ⅰ）～Ⅳ）（Table Ⅰ）によってHPLCを行ないFig.3A～Dの結果を得た．

次にemodin, chrysophanol, physcion, aloe-emodin, rhein, sennoside AおよびBの各々について検量線を作成し，これによってHPLC peakから正倉院大黄試料中のそれらの含量を定量した（Table Ⅱ）．試料Ⅳについては比較すべきアントラキノン配糖体標準品の不足により今回は精査しなかった．

考察並びに結論

昭和23－24年正倉院薬物調査の際，大黄成分の分析には濾紙クロマトグラフ法を用いたが，今回はその後開発された高速クロマトグラフ法（Ohshima and Takahashi 1983）を適用し，又当時未だ不明であった大黄の瀉下成分sennoside

Table 1. Developing conditions of HPLC.

Condition	Column	Stationary Phase	Mobile phase	Flow rate	Pressure	Detection	Remarks
I	Stainless steel 8 φ × 150mm	$5N(CH_3)_2 5\mu$ Senshu-Pak SN-322	THF: H_2O: AcOH (160:40:7)	2ml/min	110kg/cm^2	UV 360nm	Sennosides
II	Stainless steel 8 φ × 300mm	Aquasil Senshu-Pak SS-352	$CHCl_3$: MeOH: H_2O (90:16:1)	2ml/min	50kg/cm^2	UV 280nm	Rhein
III	Stainless steel 8 φ × 150mm	Silica gel Senshu-Pak SS-342	n-Hexane: AcOEt (3:1)	3.75ml/min	50kg/cm^2	UV 280nm	Chrysophanol, Physcion
IV	Stainless steel 4.6 φ × 300mm	Silica gel Senshu-Pak SS-152	n-Hexane: Acetone: (4:1)	1.25ml/min	50kg/cm^2	UV 360nm	Emodin, Aloe-emodin

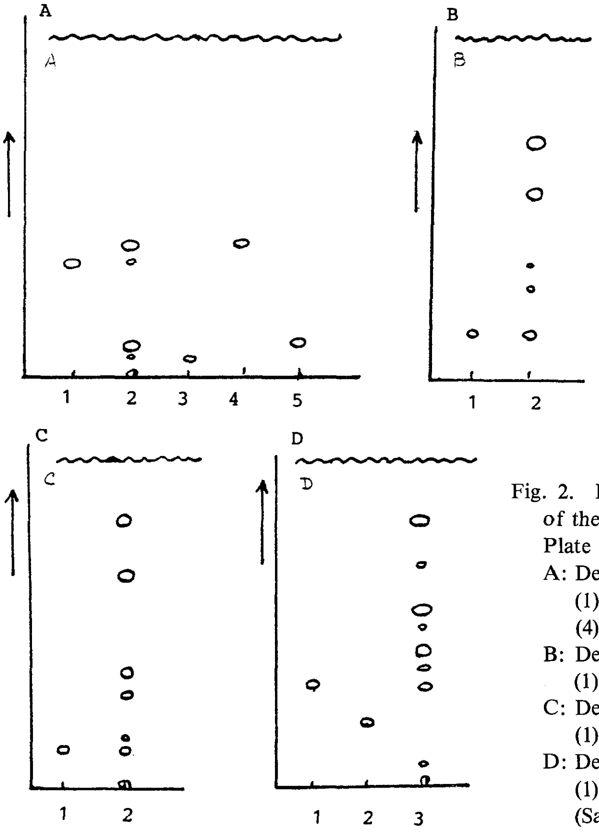


Fig. 2. High performance thin layer chromatograms (HPTLC) of the extracts of Shosoin-rhubarb (N-95).
Plate – Merck HPTLC Alfolien Kieselgel 60 F_{254}
A: Developing solvents – hexane-AcOEt (4:1)
(1) physcion, (2) $CHCl_3$-extracts (Sample I), (3) aloe-emodin, (4) chrysophanol, (5) emodin
B: Developing solvents – $CHCl_3$-MeOH-H_2O (90:16:1)
(1) Rhein, (2) $CHCl_3$-extracts (Sample I)
C: Developing solvents – $CHCl_3$-MeOH-H_2O (90:16:1)
(1) rhein, (2) 70% MeOH-extracts (Sample III)
D: Developing solvents – n-PrOH-AcOEt-H_2O (4:4:3)
(1) sennoside A, (2) sennoside B, (3) 70% MeOH-extracts (Sample II)

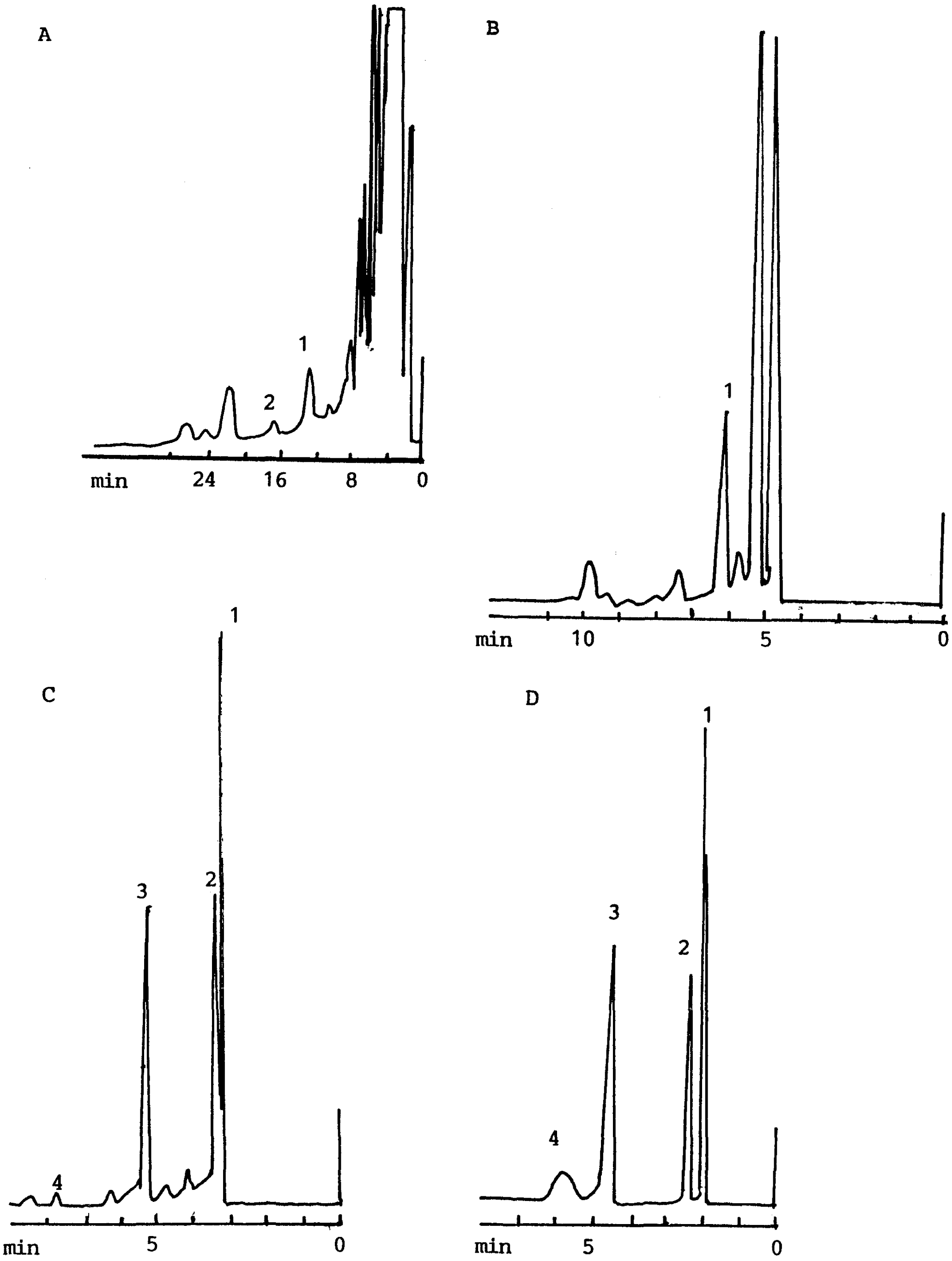


Fig. 3. High performance liquid chromatograms (HPLC) of the extracts of Shosoin-rhubarb (N-95).
A: Condition I – (1) sennoside A, (2) sennoside B.
B: Condition II –(1) rhein
C: Condition III – (1) chrysophanol, (2) physcion, (3) emodin, (4) aloe-emodin
D: Condition IV – (1) chrysophanol, (2) physcion, (3) emodin, (4) aloe-emodin

Table 2. The contents of anthraquinonoid constituents of Shosoin-Rhubarb.

Compounds	mg/0.5g Sample	%
Sennoside A	0.60	0.12
Sennoside B	0.13	0.03
Rhein	21.9	4.38
Aloe-emodin	1.17	0.25
Emodin	8.77	1.75
Physcion	1.21	0.24
Chrysophanol	2.55	0.51

A および B（Stoll et al. 1950，宮本ら1983，Ohshio et al. 1974）を今回は標準品として用い同定かつ定量することができた．

Sennoside A および B の正倉院収蔵の大黄（北第95号）に於ける含量はそれぞれ0.12%，0.03%であったが，これらは現在市場品の錦紋大黄に於ける含量各々1.43～0.16%，0.81～0.11%に比してやや少ない．しかし比較的不安定な sennoside が配糖体の形で千数百年の歳月に耐えて正倉院大黄中に存在していることは極めて興味深い．

前回調査の際の形態学的観察に加えて今回の化学分析により，本品が唐代中国から渡来した優良な真正の錦紋大黄であることが証明された．なおアントラキノン類の含量が前回調査時とやや異なるのは分離，分析法の精度の差に基づくものと考えられる．

本研究の実施に当っては明治薬科大学平賀敬夫，高橋邦夫，大島由喜夫の諸氏の協力に感謝する．本調査研究の内容は既に昭和57年9月12日付をもって宮内庁正倉院事務所式部敏夫氏に報告し，その口頭発表は昭和60年10月12日日本生薬学会第32年会（岡山）で当時の正倉院事務所長橋本義彦氏の許可の下に行なった．今回の印刷発表に際しては現同所長阿部弘氏の許可を仰いだ．ここに当局並びに同氏らに対して厚く謝意を表する．なお sennoside の標品を供与された武田薬品工業株式会社当時生薬研究所後藤実氏に感謝する．

注

1）Present Address：柴田天然薬物研究室，Shibata Laboratory of Natural Medicinal Materials, c／o Minophagen Co. 3rd Tomizawa Bldg. 4th Fl. Yotsuya 3-2-7 Shinjuku-ku, Tokyo, 160 Japan.

2）番号は帝室博物館発行「正倉院御物棚別目録」（宝器主管目録）第2版（1908）による．本稿に於ては北95号をN－95と記載する場合がある．

引用文献

宮本益雄，今井俊司，篠原正和，藤岡章二，後藤実，松岡俊郎，藤村一 1983. 瀉下作用物質の研究（第1報）大黄の主有効成分，Sennoside A の単離．薬誌 **87**：1040－1043.

Ohshio H., Imai S., Fujioka S., Sugawara T., Miyamoto M. and Tsukui M. 1974. Investigation of rhubarbs, Ⅲ, New purgative constituents, sennosides E and F. Chem. Pharm. Bull. **22**：823－831.

Oshima Y. and Takahashi K. 1983. Separation method for sennosides. J. Chromatogr. **258**：292－296.

柴田承二 1955. 大黄．朝比奈泰彦（編），正倉院薬物 pp.269－276. 植物文献刊行会，大阪．

Stoll A., Becker B. und Helfenstein A. 1950. Die Konstitution der Sennoside. Helv. Chim. Acta **33**：313－336.